

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

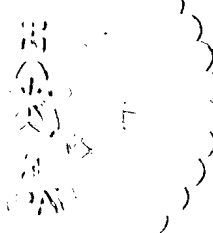
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 8 5 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 8 5 6 1]

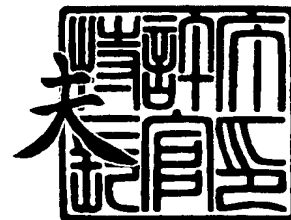
出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0094478

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ▲高▼野 秀裕

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 石渡 太平

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 門田 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 宮崎 理絵

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100088041

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 菰澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100109748

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯高 勉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107788

【包括委任状番号】 0208335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーにおいて、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたことを特徴とするトナー。

【請求項 2】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置において、トナーが結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたものであり、感光体上に転写後に残存するトナーを現像ローラに印加されるバイアス電圧によって現像装置に回収されることを特徴とする現像装置。

【請求項 3】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーの製造方法において、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電印刷等に用いるトナーに関するものであり、カラー画像形成用の、溶液中から直接トナー粒子を析出させることによって球形化処理が不要であるとともに帯電特性が優れたトナーに関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

電子写真等の画像形成方法においては、光導電性物質を設けた感光体に形成した静電潜像を着色剤を含有したトナー粒子を用いて現像を行った後に、熱、圧力等により紙等の転写材にトナー画像を定着して複写物、印刷物を形成している。

【0003】

カラー画像を形成する画像形成装置においては、感光体上に形成された静電潜像を複数色のトナーによって現像して中間転写媒体へ転写した後に、紙等にカラー画像を転写して定着する方法が採用されている。この方法では、静電潜像を形成する感光体は1個のみで良く、像形成のための光学系も簡単なもので良いという特徴を有し、更には円筒状の感光体面に巻きつけることが困難な任意の媒体にも転写することができるという特徴を有している。

【0004】

ところが、中間転写媒体を用いた場合には、感光体から中間転写媒体への転写と、中間転写媒体から記録媒体への転写への二度の転写を行うために、トナーの転写効率を高めることが求められている。転写されないトナーは廃トナーとなるのみではなく、形成される画像から文字、画像の一部が抜けるという現象も生じ形成される画像の品質を低下するものとなっていた。

【0005】

画像形成装置において形成される画像が低下する原因には各種の要因が挙げられるが、なかでもトナーの形状に大きく影響をされる。トナー形状の表面に凹凸があつて形状が不定形であると、流動性を向上させる添加剤を加えても流動性が不十分なものとなり、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像工程で使用すると、さらに画質の低下を生じやすくなる。

【0006】

そこで、トナーの表面の凹凸を減少させてトナー表面を滑らかなものとして、トナーの流動性、転写性等を向上されることが行われている。

トナーの表面の凹凸を減少させる方法には、トナー表面を機械的、あるいは熱

的な整形処理を行って球形化を行う方法が知られている。

機械的、熱的な整形処理では、結着剤として使用する合成樹脂が十分に球形化をしないものであったり、熱処理時に高温に曝された際に、帯電制御剤の昇華、酸化分解が生じるために帯電特性が不均一なものとなるという問題点があった。

【0007】

そこで、トナー粒子形成用組成物から液体中において球形度に優れた粒子を析出させ、熱的な整形処理工程を経ることなくトナーを得る方法が提案されている。

一例を挙げれば、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合した後に、親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させて、粒子の懸濁液を調製し、その後、懸濁液を加熱、減圧等の手段によって溶媒を除去する溶液分散法と呼ばれるトナーの製造方法が提案されている。（例えば、特許文献1）。

ところが、溶液分散法では、一般に極性の異なる2種類の溶媒を用いるが、トナー粒子の液面近傍にある帯電制御剤は溶媒中に溶解しやすく、帯電制御剤の作用が不十分なものとなるという問題点があった。

また、溶剤を除去した後の加熱、減圧を伴う乾燥工程によって、帯電制御剤が昇華したり、あるいは酸化分解を生じる結果、トナーの帯電が不均一になりやすく、かぶりや逆帯電といった転写不良が生じやすいという問題点があった。

【0008】

【特許文献1】

特開平9-15902号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、トナー形成用組成物を固化後、溶液分散法によって直接粒子を析出させて製造した場合に生じるトナー粒子の帯電制御剤の不均一に起因するかぶりや帯電不良を防止し形成される画像の特性が優れるとともに、現像工程において、現像ローラのバイアス電圧によって、感光体上から転写残りトナーを現像ローラに回収して再度現像時に使用する現像同時クリーニングによって画像形成を行うクリーナレス方式に適用した場合にも、転写効率が高いトナーを提供すること

を課題とするものである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーにおいて、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたトナーによって解決することができる。

【 0 0 1 1 】

このように、本発明のトナーは、帯電制御剤としてイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を無機質多孔体に担持されたものを使用したもので、帯電制御剤は無機質多孔体に安定に保持されている。したがって、トナー粒子の表面近傍に存在した帯電制御剤であっても、加熱、あるいは減圧等の処理操作時において、帯電制御剤として使用されるイオン性物質、中性物質が熱によって昇華したり、酸化分解することによってトナー表面から失われる量を減少させることが可能となり、帯電特性が不均一となることを防止し、帯電特性が優れたトナーを得ることができる。

【 0 0 1 2 】

すなわち、水と混和しない溶媒中に溶解した結着樹脂、着色剤、帯電制御剤等を、水と混和しない溶媒中に直接混合する場合には、着色剤、帯電制御剤等が沈降しないようにするために分散剤を混合することが不可欠であった。

分散剤を使用しない場合には、結着樹脂を水と混和しない溶媒中に分散して分散体を形成する際に、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤等の均一な混練が困難となるとともに、水と混和しない溶媒中に分散体を分散する場合には、結着樹脂中に十分に分散されなかった顔料、帯電制御剤等は、水系に沈降したり、あるいは着色剤過多、帯電制御剤過多の粒子を形成し、所望のトナー組成とは異なる粒子が大量に生成することが起こる結果、帯電の不均一が生じる。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、分散剤は、一般的に親油基と親水基の双方を備えているので、これらがトナー中に含まれていると帯電の不均一を生じる。また、高湿環境において、トナーに水が吸着しやすくなり、帯電量が低下するので分散剤がトナー中に残留することは好ましくない。

したがって、予め結着樹脂と、着色剤、帯電制御剤等を分散することによって、分散剤を使用することなく形成した分散体を用いてトナー粒子を形成することが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤等を混合した組成物を混練した後に粉碎したものを、水と混和しない溶剤と混合したので、水と混和しない溶剤中にそれぞれの成分を混合して組成物を形成した場合に比べて、溶剤との溶解性に関係なく、より均質な組成物を形成することができる。

【 0 0 1 5 】

また、感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置において、トナーが結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたものであり、感光体上に転写後に残存するトナーを現像ローラに印加されるバイアス電圧によって現像装置に回収される現像装置である。

【 0 0 1 6 】

感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーの製造方法において、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去するトナーの製造方法である。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

本発明は、感光体の静電潜像を現像したトナー像を中間転写媒体を介して、記録媒体に転写してカラー画像を形成する画像形成装置に用いるトナーとして、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたトナーは、帯電制御剤として、イオン性または中性物質からなる帯電制御剤が無機質多孔体に担持されたものを用いたので、帯電制御剤が無機質多孔体に安定に担持されているので、水系媒体中に分散させて造粒をした際、およびその後に加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去する際にも帯電制御剤は安定に存在しているので、帯電特性が安定し、かぶりトナーや逆帯電トナーが生じることがないトナーを得ることができる。

【0018】

したがって、感光体に形成された静電潜像を現像する際に、同時に転写残りトナーを現像ドラムに回収するクリーナレスによる画像形成装置に適用した場合にも、電荷制御剤が安定に存在するので、トナーの帯電特性が安定しているので、転写残りトナーの発生が少なく、回収されたトナーの品質の劣化は少ないので、特性の優れたクリーナレス方式の画像形成装置を提供することができる。

【0019】

すなわち、帯電制御剤の担体として使用する無機質多孔体であるシリケート、シリカ等は、結着樹脂への分散と電荷の付与効果を有するが、これらの表面に形成された細孔には帯電制御剤が存在して帯電制御の作用を果たす。そして、無機質多孔体の細孔内部に帯電制御剤が存在しているので、無機質多孔体に吸着、あるいは保護されて製造工程における加熱、減圧等の際にも昇華、分解等が抑制される。

【0020】

したがって、トナーを二軸押出混練機等によって密閉された系内において組成物を混練して粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたトナーは、帯電制御剤として用いたイオン性または中性物質は無機

質多孔体に担持されているので、水系媒体中に分散させて造粒をした際、あるいはその後の溶剤の除去のための加熱、減圧等の工程において帯電制御剤が、昇華、酸化分解等をするのを防止できるので、帯電制御剤が安定に均一に存在することで、かぶりの低減、逆転写トナーの減少等の作用効果が得られるものと考えられる。

【0021】

本発明のトナーが含有する帯電制御剤は、無機質多孔体中に帯電制御剤を含有していることを特徴としている。

無機質多孔体としては、シリカゲル、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、カオリナイト、蛇紋石、タルク、パイロフィライト、長石、ゼオライト、ケイ灰石、ケイ線石を挙げることができ、これらの少なくとも一種を用いることができる。

【0022】

また、無機質多孔体は、個数平均粒径が $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

$100\mu\text{m}$ よりも大きい場合にはトナー母粒子の作製時に、表面に凹凸を生じ易いので好ましくなく、また $5\mu\text{m}$ よりも小さい場合には細孔形成が不完全で孔内に帯電制御剤が担持できないので好ましくない。

また、細孔径は 0.5nm ～ 10nm であることが好ましく、 0.5nm よりも小さい場合には帯電制御剤の孔内への担持が困難となり、 10nm よりも大きい場合には帯電制御剤が脱落しやすくなる。

【0023】

本発明に使用する帯電制御剤は、これらの無機質多孔体を所定の濃度の帯電制御剤を含有した溶液で処理して、無機質多孔体に担持させて製造することができる。また、電荷制御剤としては、オイルブラック、オイルブラックBY、ボントロンS-22およびS-34（オリエント化学工業製）、サリチル酸金属錯体E-81、E-84（オリエント化学工業製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業製）、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウ

ム塩系化合物、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸系金属錯体、芳香族ジカルボン酸系金属錯体、多糖類等が挙げられる。

【0024】

バインダー樹脂としてはトナー用樹脂として使用されている合成樹脂が使用可能であり、例えばポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、シリコーン変成エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂等が単独又は複合して使用できる。

【0025】

本発明に用いることができるウレタン樹脂は、ウレタン結合やウレア結合を有し、ポリイソシアネート類と複数の活性水素を有する化合物とのバルク重合により得られる。ポリイソシアネート類としては、脂肪族ジイソシアネート類であるエタンジイソシアネート、プロパンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、チオジエチルジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、 β -メチルブタンジイソシアネート、ヘキサジイソシアネート、 ω 、 ω' -ジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、ヘプタンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、3-メトキシヘキサジイソシアネート、オクタンジイソシアネート、2,2,

4-トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、3-ブトキシヘキサンジイソシアネート、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω , ω' -ジイソシアネート、ウンデカンジイソシアネート、ドデカンジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。

【0026】

また、環状基を有する脂肪族ジイソシアネートとしては ω , $\omega' - 1$, 3-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 ω , $\omega' - 1$, 2-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 ω , $\omega' - 1$, 2-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 ω , $\omega' - 1$, 4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 ω , $\omega' - 1$, 4-ジエチルベンゼンジイソシアネート、 ω , $\omega' - 1$, 4-ジメチルナフタリンジイソシアネート、 ω , $\omega' - 1$, 5-ジメチルナフタリンジイソシアネート、3, 5-ジメチルシクロヘキサン-1-メチルイソシアネート-2-プロピルイソシアネート、 ω , $\omega' - n$ -プロピル-ビフェニルジイソシアネート等が挙げられる。

【0027】

芳香族ジイソシアネート類としては1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-3, 5-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-4, 6-ジイソシアネート、1, 4-ジメチルベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-エチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-イソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアネート等が挙げられる。

【0028】

ナフタリンジイソシアネート類としてはナフタリン-1, 4-ジイソシアネート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート、ナフタリン-2, 6-ジイソシアネート、ナフタリン-2, 7-ジイソシアネート、1, 1'-ジナフチル-2,

2'-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0029】

ビフェニルジイソシアネート類としてはビフェニル-2, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2-ニトロビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0030】

ジ-あるいはトリフェニルメタンジイソシアネート、およびジ-あるいはトリフェニルエタンジイソシアネートとしては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 5, 2', 5'-テトラメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシフェニル-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジエトキシフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-3, 3'-ジイソシアネート、 α , β -ジフェニルエタン-2, 4-ジイソシアネート、3-ニトロトリフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4-ニトロトリフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等、またはその誘導体が挙げられる。

【0031】

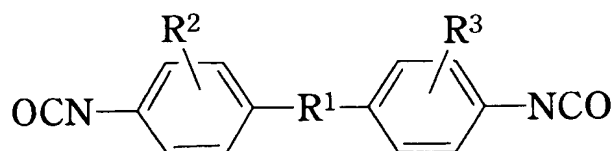
トリイソシアネート類としては1-メチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、ナフタリン-1, 3, 7-トリイソシアネート、ビフェニル-1, 3, 7-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソ

シアナトカルバミン酸クロリド等、およびその誘導体等が例示される。

また、ポリイソシアネートとして下記の

【0032】

【化1】



【0033】

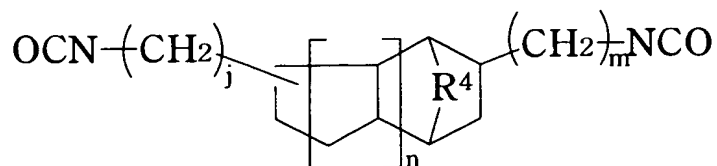
(式中、 R^1 はメチレン基、エチレン基、 $-C(CH_3)_2-$ 基から選ばれるアルキレン基を示し、 R^2 及び R^3 は炭素数4以下のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲンから選ばれる基を示す。)

で示されるジイソシアネート類を使用すると、粉碎性に優れるポリウレタンを得ることができ、トナー粒子を製造する際の粉碎工程における生産性を向上できる。上記式で示されるジイソシアネート類としては、具体的には、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、 α , β -ジフェニルエタン-4, 4'-ジイソシアネート等、またはその誘導体が挙げられ、また、これらのポリイソシアネート類の混合物を使用するのが好ましい。

【0034】

上記式で示されるポリイソシアネート類は、その基本骨格として2つの芳香族環がアルキレン基を介して結合した構造を有しており、本成分をハードセグメントとして使用することで、バインダーポリマーにおける分子鎖のフレキシビリティを小さくでき、リジッドな構造となるため、粉碎性に優れるものと考えられ

【化3】



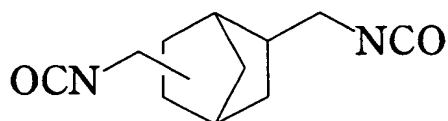
【0040】

(式中、 R^4 は単結合、メチレン基、エチレン基、 $-C(CH_3)_2-$ 基から選ばれ、 j および m は 1～5 の整数、 n は 0～2 の整数を示す。)

で示される多環式脂肪族ジイソシアネートも好ましく、例えば下記構造式

【0041】

【化4】



【0042】

で示されるノルボルナジイソシアネートが例示される。

本発明のウレタン樹脂は、バルク重合によってウレタン樹脂を合成した後に、トナーの粉碎性、および記録媒体への定着強度の観点から、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ノルボルナジイソシアネート (NBDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水素化MDI)、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート (XDI)、p-フェニレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (水素化XDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート (TDI) 等の脂環式炭化水素や芳香族炭化水素を有するジイソシアネート類が好ましく、更にこれらのポリイソシアネート類の混合物を使用してもよい。

これらのなかでも、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI) が好ましい。

【0043】

次に、ポリイソシアネート類と反応させるポリオール類やポリアミン類について説明する。本発明は、ウレタン樹脂トナーにおける低温定着性、耐オフセット性を維持しつつ、製造段階での粉碎性を向上させ、また、紙等の記録媒体への定着強度を向上させることを目的として、少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化合物を用いることによってウレタン樹脂における結晶性を乱す、自由度が少ないバルキーな成分を使用することが好ましい。

【0044】

このような少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化合物としては、脂肪族環状ポリオールまたは脂肪族環状ポリアミンが例示される。脂肪族環状ポリオールとしては、例えば1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジオールが例示され、また、脂肪族環状ポリアミンとしては、例えば1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等が例示される。

【0045】

また、脂肪族環状ポリオールまたは脂肪族環状ポリアミンと共に、トナーに目的とする溶融特性を付与するために、上記式(1)で示される化合物を併用するとよい。上記式(1)で示される化合物としては、ポリオキシアルキレンビスフェノールAエーテル化合物、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2～12モル付加物(以下、EO付加物)、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2～12モル付加物(以下、PO付加物)が例示されるが、これらを単独で、もしくは両者を混合して使用できる。さらには、EO基あるいはPO基の繰り返し単位数が異なる化合物を2種以上混合して用いてもよい。両者を混合して用いる場合、その混合比率(モル比)は、EO付加物/PO付加物=8:2～1:9、好ましくは8:2～2:8、更に好ましくは7:3～4:6である。また、Rは同一でも、相違してもよく、一方がエチレン基で他方がプロピレン基でもよい。また、EO基、PO基はその繰り返し単位数により、バインダーポリマー

とした際に物性が変化する。 $x + y$ の平均値は 2 ~ 12、好ましくは 2 ~ 4 であり、繰り返し単位数がこれより大きいと、ガラス転移温度の低下や粉碎性の悪化を招くので好ましくなく、小さすぎると強度低下を来し、折れ剥がれ強度が低下する。また、EO 成分の組成比を高めると定着強度（折れ剥がれ強度）を向上させることができるが、ガラス転移温度の低下や粉碎性の悪化を招き、反対に、PO 成分の組成比を高めると粉碎性は向上するが、定着強度（折れ剥がれ強度）は低下する。また、ポリオキシアルキレンビスフェノール A エーテル化合物における水酸基価は、100 ~ 350 KOHmg/g、好ましくは 200 ~ 290 KOHmg/g である。ポリオキシアルキレンビスフェノール A エーテル化合物は、ビスフェノール A を基本骨格とすることで、ポリイソシアネートとの反応物であるバインダーポリマーとした際に、分子鎖の自由度が小さく、剛性が大きな構造となるものと考えられる。

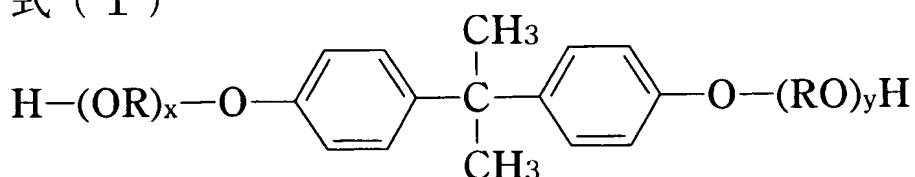
【0046】

脂肪族環状ポリオールまたは脂肪族環状ポリアミンは、式（1）で示されるポリオキシアルキレンビスフェノール A エーテル 100 モルに対して 1 モル ~ 900 モル、好ましくは 5 モル ~ 100 モル、さらに好ましくは 10 モル ~ 60 モルとすると良く、これにより、トナーの製造時における粉碎性や低温定着性、高温での耐オフセット性、定着強度に優れると共に要求される軟化点（ T_m ）やガラス転移温度（ T_g ）等の調整が容易になる。

【0047】

【化5】

式（1）



【0048】

また、上述した活性水素基を複数個有する活性水素化合物によるトナーとして

の性状を損なわない範囲で、他のポリオール類、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（カプロラクトンポリオール）、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート等を添加してもよい。

【0 0 4 9】

ポリイソシアネート類と活性水素化合物の反応割合は、ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基数に対する活性水素化合物における活性水素基数の割合（NCO／活性水素（当量比））を0.5～1.0、好ましくは0.7～1.0の範囲とし、温度30℃～180℃、好ましくは30℃～140℃で、大気圧下、無溶剤下で、数分から数時間、バルク重合させるとよい。触媒としては、例えばジブチルスズジクロライド、ジメチルスズジクロライド、オクチル酸スズ、トリフェニルアンモニウムジクロライド、トリエチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジネオデカノエート、ジブチルスズビス（メルカプト酸エステル）等が例示される。

【0 0 5 0】

ポリイソシアネート類と活性水素化合物との反応は無溶剤下で行うことができ、溶液重合のごとく溶剤を必要としなく、また、重縮合反応のごとく副生物を生じないので効率のよい連続生産が可能である。

【0 0 5 1】

また、ウレタン樹脂を結着樹脂とする場合には、ウレタン結合やウレア結合を有する樹脂を主成分とし、結着樹脂中50重量%未満の範囲で、かつ、主成分の性状を損なわない範囲で他の結着樹脂を含有してもよい。他の結着樹脂としては、結着樹脂を製造する際に共存させてもよいが、製造後に混練してもよい。本発明の結着樹脂を製造する際に共存させる場合には、ポリイソシアネート類との反応性基を含有しない樹脂が好ましい。他の結着樹脂としては、例えばポリスチレン等の先に示した結着樹脂を挙げることができる。

【0 0 5 2】

また、本発明のトナーの着色剤としては、トナー用着色剤が使用可能である。

例えばカーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレーキ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー5:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の染料および顔料を単独あるいは複合して使用できる。

【0053】

離型剤としては、トナー用離型剤が使用可能である。例えばパラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

【0054】

結着樹脂100重量部に対して、着色剤は0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部であり、また、離型剤は1～10重量部、好ましくは2.5～8重量部であり、また、帯電制御剤は0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0055】

分散体を形成する有機溶剤としては、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、またはこれらの混合物を挙げることができる。

また、形成した分散体は、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール部分ケン化物、ポリビニルアルコール、リン酸カルシウム等を含有する水系媒体中に投入してホモミキサー等で処理することによって粒状化を行うことができる。

【 0 0 5 6 】

また、トナーの個数平均粒径は、 $9\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8\ \mu\text{m} \sim 4.5\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。 $9\ \mu\text{m}$ よりも大きなトナーでは、 $1200\ \text{dpi}$ 以上の高解像度で潜像を形成しても、その解像度の再現性が小粒子径のトナーに比べて低下し、また $4.5\ \mu\text{m}$ 以下になると、トナーによる隠蔽性が低下するとともに、流動性を高めるために外添剤の使用量が増大し、その結果、定着性能が低下する傾向があるので好ましくない。

【 0 0 5 7 】

本発明のトナーには、流動性の改善等の目的で、外添剤としてシリカ粒子等を添加することが好ましい。

シリカ粒子としては、ケイ素のハロゲン化物等から乾式で作製した粒子、およびケイ素化合物から液中で析出した湿式法によるもののいずれをも用いることができる。

【 0 0 5 8 】

シリカ粒子の一次粒子の平均粒子径は、 $7\ \text{nm} \sim 40\ \text{nm}$ とすることが好ましく、 $10\ \text{nm} \sim 30\ \text{nm}$ とすることがより好ましい。また、シリカ粒子の一次粒子の平均粒子径が $7\ \text{nm}$ より小さいと、トナーの母粒子に埋没しやすくなり、また、負に帯電しやすくなる。そして、 $40\ \text{nm}$ を超えるとトナー母粒子の流動性付与効果が悪化し、トナーを均一に負に帯電させることが困難になる結果、逆帯電である正に帯電したトナー量が増加する傾向となる。

【 0 0 5 9 】

本発明においては、シリカ粒子として、個数平均粒径分布が異なるシリカを混合して用いることが好ましく、粒径が大きな外添剤を含有することによって、トナー粒子中に外添剤が埋まってしまうことを防止し、小径のシリカ粒子によって好ましい流動性を得ることができる。

【 0 0 6 0 】

具体的には、一方のシリカの個数平均一次粒子径が 5 nm ～ 2 0 nm であることが好ましく、7 ～ 1 6 nm であることがより好ましい。また、他方のシリカの個数平均一次粒子径が 3 0 nm ～ 5 0 nm であることが好ましく、3 0 ～ 4 0 nm である粒子を併用することがより好ましい。

なお、本発明における外添剤の粒径は、電子顕微鏡像によって観察して測定したものであり、個数平均粒子径を平均粒子径としている。

【 0 0 6 1 】

また、本発明において外添剤として使用するシリカ粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等で疎水化処理して使用することが好ましく、例えばジメチルジクロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル、オクチルトリクロルシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、(4-iso-プロピルフェニル) - トリクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル) - トリクロルシラン、ジペンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ジドデシルジクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル) - オクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3-, 3-ジメチルペンチルジクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、トリデシルクロルシラン、ジオクチルメチルクロルシラン、オクチルジメチルクロルシラン、(4-iso-プロピルフェニル) - ジエチルクロルシラン等が例示される。

【 0 0 6 2 】

これらの配合量は、シリカ粒子 1 0 0 重量部に対し、1 ～ 3 0 重量部のこれらの水酸化物、酸化物で被覆したスラリーとし、引き続いてスラリー中の固形分に対し、アルコキシシランを 3 ～ 5 0 重量部を被覆した後、アルカリで中和し、ろ過、洗浄、乾燥及び粉碎を行うことによって得ることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明において、これらの外添剤は、トナー母粒子 100 重量部に対して 0.05～2 重量部とすることが好ましい。

0.05 重量部よりも少ない場合には、流動性付与、および過帯電防止に効果がなく、逆に 2 重量部を超えると、負帯電の電荷量が低下すると同時に、逆極性である正帯電のトナー量が増加し、カブリや逆転写トナー量を増加する結果となる。

【0064】

図 1 は、本発明のトナーを用いた画像形成装置における接触現像方式の一例を示すものであるが、感光体 1 は直径 24～86 mm で表面速度 60～300 mm/s で回転する感光体ドラムで、コロナ帯電器 2 によりその表面が均一に負帯電された後、記録すべき情報に応じた露光 3 が行なわれることにより、静電潜像が形成される。

【0065】

現像器 10 は、一成分現像装置であり、有機感光体上に一成分非磁性トナー T を供給することで有機感光体における静電潜像を反転現像し、可視像化するものである。現像手段には、一成分非磁性トナー T が収納されており、図示のごとく反時計方向で回転するトナー供給ローラ 7 によりトナーを現像ローラ 9 に供給する。現像ローラ 9 は反時計方向に回転し、トナー供給ローラ 7 により搬送されたトナー T をその表面に保持した状態で有機感光体との接触部に搬送し、有機感光体 1 上の静電潜像を可視像化する。

【0066】

現像ローラ 9 は、例えば直径 16～24 mm で、金属製管にめっきやブラスト処理したローラ、あるいは中心軸周面にブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム等からなる体積抵抗値 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度が $40 \sim 70^\circ$ （アスカー A 硬度）の導電性弾性体層が形成されたもので、この管の軸等を介して図示しない電源より現像バイアス電圧が印加される。また、現像ローラ 9、トナー供給ローラ 7、トナー規制ブレード 8 からなる現像器 10 は、図示しないばね等の付勢手段により有機感光体に押圧力 $19.6 \sim 98.1 \text{ N/m}$ 、好ましくは $24.5 \sim 68.6 \text{ N/m}$ で

、ニップが幅 1～3 mm となるように圧接されるとよい。

【0067】

規制ブレード 8 としてはステンレス、リン青銅、ゴム板、金属薄板にゴムチップの貼り合わせたもの等が使用されるが、現像ローラに対して図示しないばね等の付勢手段により、あるいは弾性体としての反発力を利用して線圧 245～490 mN/cm で押圧され、現像ローラ上のトナー層厚を 2 層以上とすると良い。

【0068】

接触現像方式にあっては、感光体の暗電位としては -500～-700 V、明電位としては -50～-150 V、図示していないが現像バイアス電圧としては -100～-400 V とすると良く、現像ローラとトナー供給ローラとは同電位とすると良い。

【0069】

接触現像方式にあっては、反時計方向に回転する現像ローラの周速を、時計方向に回転する有機感光体に対して 1.2～2.5、好ましくは 1.5～2.2 の周速比とするとよく、これにより、小粒径のトナー粒子であっても、有機感光体との接触摩擦帯電を確実にできる。

【0070】

また、規制ブレード、現像ローラにおけるそれぞれの仕事関数と、トナーの仕事関数との関係に格別の制限はないが、好ましくは規制ブレード、現像ローラにおけるそれぞれの仕事関数をトナーの仕事関数より小さくして、規制ブレードと接触するトナーを負に接触帯電させておくことにより、より均一な負帯電トナーとできる。また、規制ブレード 8 に電圧を印加してブレードに接触するトナーへ電荷注入してトナー帯電量を制御してもよい。

【0071】

また、クリーナレス方式の画像形成装置においては、現像ローラ 9 のバイアス電圧の調整によって、転写後も感光体上に残存した転写残りトナーを現像ローラによった回収して、現像で使用する事ができる。

【0072】

次に、本発明の画像形成装置における中間転写媒体について説明する。図 1 に

において、中間転写媒体 4 は、感光体 1 とバックアップローラ 6 との間に送られ、電圧が印加されることにより、感光体 1 上の可視像が中間転写媒体上に転写され、中間転写媒体上にトナー画像が形成される。感光体上に残留するトナーは、クリーニングブレード 5 により除去され、感光体上の静電荷は消去ランプにより消去され、感光体は再使用に供せられる。本発明の画像形成装置にあつては逆帯電トナーを抑制できるので、感光体上に残留するトナー量を少なくでき、クリーニングトナー容器を小さくできる。

【0073】

中間転写媒体を転写ドラムや転写ベルトとする場合には、その導電性層に一次転写電圧として +250 ~ +600 V の電圧が印加され、また、紙等の転写材への二次転写に際しては、二次転写電圧として +400 ~ +2800 V の電圧が印加されるとよい。

中間転写媒体として、転写ベルトまたは転写ドラムを用いることができる。

【0074】

転写ベルトとしては、合成樹脂製の基体からなるフィルムやシート上に転写層を設けるものであり、他方は弾性体の基層上に表層である転写層を設けるものである。また、転写ドラムとしては、感光体が剛性のあるドラム、例えばアルミニウム製のドラム上に有機感光層を設けた場合には、転写媒体としてはアルミニウム等の剛性のあるドラム基体上に弾性の表層である転写層を設けるものである。また、感光体の支持体がベルト状、あるいはゴム等の弾性支持体上に感光層を設けたいわゆる弾性感光体である場合には、転写媒体としてはアルミニウム等の剛性のあるドラム基体上に直接あるいは導電性中間層を介して転写層を設けるとよい。

基体としては、導電性あるいは絶縁性基体が使用可能である。転写ベルトの場合には、体積抵抗 $10^4 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^6 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。

【0075】

フィルムおよびシートに適する材質と作製方法としては、変性ポリイミド、熱硬化ポリイミド、ポリカーボネート、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合

体、ポリフッ化ビニリデン、ナイロンアロイ等のエンジニアリングプラスチックに導電性カーボンブラック、導電性酸化チタン、導電性酸化スズ、導電性シリカ等の導電材料を分散した厚さ $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の半導電性フィルム基体を押し出し、あるいは成形でシームレス基体とし、その外側にさらに表面エネルギーを下げ、トナーのフィルミングを防止する表面保護層として厚さ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂被覆を行ったシームレスベルトである。

【0076】

表面保護層の形成方法としては、浸漬コーティング法、リングコーティング法、スプレーコーティング法等を用いることができる。なお、転写ベルトの両端部には転写ベルトの端部での亀裂や伸び、および蛇行防止のために、膜厚 $80 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム等のテープやウレタンゴム等のリブを貼り付けて使用する。

【0077】

フィルムまたはシートで基体を作製する場合には、ベルト状とするために端面を超音波溶着を行うことで、ベルトを作製することができ、具体的にはシート、またはフィルム上に導電性層並びに表面層を設けてから、超音波溶着を行うことにより所望の物性を有する転写ベルトを作製することができる。より具体的には基体に厚さ $60 \sim 150 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートを絶縁性基体として用いた場合には、その表面にアルミニウム等を蒸着し、あるいはさらにカーボンブラック等の導電材料と樹脂からなる中間導電性層を塗工し、その上にそれより高い表面抵抗を有するウレタン樹脂、フッ素樹脂、導電性材料からなる半導電性表面層を設けて転写ベルトとすることができる。塗工後の乾燥時に熱をさほど必要としない抵抗層を設けることができる場合には、先にアルミニウム蒸着フィルムを超音波溶着させてから上記の抵抗層を設け、転写ベルトを作製することも可能である。

【0078】

ゴム等の弾性基体に適する材質と作製方法としては、シリコーンゴム、ウレタンゴム、ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム等に上記の導電材料を分散した厚さ $0.8 \sim 2.0 \text{ mm}$ の半導電性ゴムベルトを押出し成形で作製後、表面をサ

ンドペーパーやポリシャー等の研磨材により所望の表面粗さに制御する。このときの弾性層をこのままで使用してもよいが、さらに上記と同じようにして表面保護層を設けることができる。

【0079】

転写ドラムの場合には、体積抵抗 $10^4 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。転写ドラムはアルミニウム等の金属円筒上に必要により弾性体の導電性中間層を設けて導電性弾性基体とし、さらにその上に表面エネルギーを下げ、トナーのフィルミングを防止する表面保護層として半導電性の厚さ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の、例えばフッ素樹脂被覆を形成して作製することができる。

【0080】

導電性弾性基体としては、例えばシリコンゴム、ウレタンゴム、ニトリルゴム (NBR)、エチレンプロピレンゴム (EPDM)、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ブチルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム等のゴム材料に、カーボンブラック、導電性酸化チタン、導電性酸化スズ、導電性シリカ等の導電材料を配合、混練、分散した導電性ゴム素材を、直径が $90 \sim 180 \text{mm}$ のアルミニウム円筒に密着成形して、研磨後の厚さが $0.8 \sim 6 \text{mm}$ で、体積抵抗が $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ とするとよい。次いでウレタン樹脂、フッ素樹脂、導電材料、フッ素系樹脂微粒子からなる半導電性の表面層を膜厚約 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 設けて、所望の体積抵抗 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を有する転写ドラムとすることができる。このときの表面粗さは $1 \mu\text{m}$ (Ra) 以下が好ましい。また、別の例としては上記のように作製した導電性弾性基体の上にフッ素樹脂等の半導電性のチューブを被せて、加熱により収縮させて所望の表面層と電気抵抗を有する転写ドラムを作製することも可能である。

【0081】

次に、図2は、本発明のトナーを使用した画像形成装置における非接触現像方式の一例を示すものである。この方式にあつては、現像ローラ9と感光体1とを現像ギャップdを介して対向させるものである。現像ギャップとしては $100 \sim 350 \mu\text{m}$ とすると良く、また、図示しないが直流電圧の現像バイアスとしては

-200~-500Vであり、これに重畳する交流電圧としては1.5~3.5kHz、P-P電圧1000~1800Vの条件とすると良い。また、非接触現像方式にあって、反時計方向に回転する現像ローラの周速としては、時計方向に回転する有機感光体に対して1.0~2.5、好ましくは1.2~2.2の周速比とするとよい。

【0082】

現像ローラ9は図示のごとく反時計方向に回転し、トナー供給ローラ7により搬送されたトナーTをその表面に吸着した状態で有機感光体との対向部にトナーTを搬送するが、有機感光体と現像ローラとの対向部において、交流電圧を重畳して印加することにより、トナーTは現像ローラ表面と有機感光体表面との間で振動することにより現像される。本発明にあっては、交流電圧の印加により現像ローラ表面と有機感光体表面との間でトナーTが振動する間にトナー粒子と感光体とを接触させることができるので、小粒径の正帯電トナーを負に帯電させることができ、カブリを減少させることができるものと考えられる。

【0083】

また、中間転写媒体は、可視像化された感光体1とバックアップローラ6との間に送られるが、バックアップローラ6による感光体1への押圧力を、接触現像方式に比して3割程度高くして24.5~58.8mN/m、好ましくは34.3~49N/mとすると良い。

【0084】

これにより、トナー粒子と感光体との接触を確実なものとすることができ、トナー粒子をより負帯電化して転写効率を向上できる。

なお、非接触現像方式における上記以外の事項は、上述した接触現像方式と同様である。

図1、図2で示す現像プロセスをイエローY、シアンC、マゼンタM、ブラックKからなる4色のトナー（現像剤）による現像器と感光体を組み合わせればフルカラー画像を形成することのできる装置となる。

【0085】

【実施例】

以下に、実施例、比較例を示し本発明を説明する。

(帯電制御剤 1 の調製)

ゼオライト (体積平均径 $60\ \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積 $130\ \text{m}^2/\text{g}$) $100\ \text{g}$ をトルエン $500\ \text{ml}$ 中で分散した後に、帯電制御物質 1 (クラリアント製 多糖類系帯電制御物質 NCA) $50\ \text{g}$ を添加して、 50°C で 2 時間攪拌して懸濁液を調製した。得られた懸濁液から固形分を濾別、乾燥したのち常圧で 120°C 3 時間放置した後、ミルで解砕し、体積平均径 $80\ \mu\text{m}$ の粉末を得た。

【0086】

(帯電制御剤 2 の調製)

シリカゲル (体積平均径 $60\ \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積 $300\ \text{m}^2/\text{g}$) $100\ \text{g}$ をトルエン中で分散させた後、電荷制御剤として、帯電制御物質 2 (オリエント化学工業製 ジー t-ブチルサリチル酸クロム：商品名ポントロン E-81) $50\ \text{g}$ を添加して、 50°C で 2 時間攪拌して懸濁液を調製した。得られた懸濁液から固形分を濾別、乾燥したのち常圧で 120°C 3 時間放置した後、ミルで解砕し、 $100\ \mu\text{m}$ の粉末を得た。

【0087】

(帯電制御剤 3 の調製)

アルカリベントナイト (体積平均径 $40\ \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積 $210\ \text{m}^2/\text{g}$) $100\ \text{g}$ を水中で分散させた後、硫酸で pH を中性に調整した後、帯電制御物質 3 (オリエント化学工業製 ジー t-ブチルサリチル酸亜鉛 (ポントロン E-84) $50\ \text{g}$ を添加して、 60°C で 2 時間攪拌した。その後、この懸濁液から固形分を濾別、純水により洗浄、乾燥をしたのち減圧下で 60°C 3 時間放置した後、ミルで解砕し $50\ \mu\text{m}$ の粉末を得た。

【0088】

(トナー樹脂 1 の調製)

ポリオール (PO1) : ポリオキシエチレンビスフェノール-A-エーテル (日本油脂製 ユニオール DA-400 OH 基価 $273\ \text{KOH mg/g}$)、ポリオール (PO2) : ジメチロールブタン酸 (日本化成製 DMBA 酸価 $375\ \text{mg KOH/g}$ 、OH 基価 $748\ \text{mg KOH/g}$) とを、PO1 : PO2 = 70

: 30 (mol比) として、120℃にて加温溶解させ、ポリオール (PO3) を調製した。

【0089】

このポリオール (PO3) 171 g、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートイソシアネート 129 g、および触媒としてジオクチル錫ジラウレート を 120℃の加温下にて混合溶解した後に、200 mm×300 mmの皿に流し込み、これを空気浴中で、120℃で1時間保持した後、130℃で5時間保持して反応を完結させ、ポリウレタン樹脂1を得た。

【0090】

得られた、ポリウレタン樹脂1のガラス転移点は、セイコーインスツルメンツ社製 示差走査熱量測定装置 (DSC-220C/EXTRA6000 PCステーション) を使用して測定した。ガラス転移点 T_g は76℃であった。

また、軟化点は、島津製作所製 定荷重押出型細管式レオメータ (フローテストCFD-500D) を使用し、圧縮成型した円柱状試料に、圧力1.96 MPa、ダイ穴1 mm、ダイ長さ1 mmで測定した。軟化点 T_m は126℃であった。

【0091】

(トナー1の調製)

先に調製したポリウレタン樹脂1の100重量部、顔料 (大日精化工業製 ECR-101) 5重量部、離型剤 (日本ワックス製 精製カルナバワックス type #1) 1重量部、先に調製した帯電制御剤1の3重量部をヘンシェルミキサーを用い、均一混合した後、二軸押し出し機で混練し冷却した。冷却物を直径2 mmに粗粉碎して、得られた粉末100 gと酢酸エチル300 gをボールミル中で12時間混合分散させた。

得られた分散液をポリビニルアルコール1質量%水溶液中の2リットルに投入し、ホモミキサーで5分間処理した。その後、液温を70℃に保ち、6時間保持した。

【0092】

トナーの体積平均粒径が8 μ mであることを確認したのち、25℃まで徐冷し、1規定の希塩酸を500 g加えた。吸引濾過をしてトナーを取りだし、濾液が

中性になるまで繰り返し純水洗浄を行った。これを真空乾燥し、気流中で解砕の後、超音波ふるい（目開き $43\ \mu\text{m}$ ）でふるいトナー母粒子を得た。

【0093】

得られたトナー母粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 RX200、粒径 $12\ \text{nm}$ ）を 0.5 重量部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合攪拌して、マゼンタ色トナー 1 を得た。

なお、平均粒径は、電気抵抗法粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社製マルチサイザー IIII で測定した体積分布 D50 で示した。

【0094】

（トナー 2 の調製）

トナーの調製例 1 における帯電制御剤 1 を帯電制御剤 2 に変えた点を除いてトナー調整例 1 と同様にトナー 2 を調製した。

【0095】

（トナー 3 の調製）

トナーの調製例 1 における帯電制御剤 1 を帯電制御剤 3 に変えた点を除いてトナー調整例 1 と同様にトナー 3 を調製した。

【0096】

（比較トナーの調製）

トナー 1 ないし 3 の調製例において、帯電制御剤 1 ないし 3 に代えて、帯電制御剤の調製例で述べた無機微粒子との吸着処理を行わずに、それぞれの帯電制御剤の製造に用いた各帯電制御物質 1 重量部と各無機微粒子 2 重量部とを混合した点を除いて、トナーの調製例 1 ないし 3 と同様にして、比較トナー 1 ないし 3 を調製した。

【0097】

（かぶりの評価）

画像形成装置として、カラーレーザープリンタ（セイコーエプソン製 LP-3000C）の現像機に、かぶりの評価をするトナーを充填し、全面白（べた白）で印刷し、印刷中にプリンタの動作を停止させて感光体を取り出し、感光体と転写媒体の接する点、すなわち転写ニップと現像ローラと感光体とが近接する点

、すなわち現像ニップの領域に、粘着テープ（住友スリーエム製スコッチメンディングテープ）を貼り付け、かぶりトナーを付着させ、これを普通紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製 J 紙）に貼り付けた。かぶり測定用の粘着テープとともに、粘着テープのみを直接に上質紙に貼り付け、両者の色彩を色彩色差計（ミノルタ製 CR-221）で測定し、その結果を表 1 に示す。

【0098】

（転写性の評価）

かぶりの評価と同様に、感光体上のトナーの付着量が 0.4 mg/cm^2 となるべた画像を形成した。この画像が、感光体から転写媒体に転写された後にプリンタを停止し、感光体を取り出す。転写ニップの下流にメンディングテープを貼り付け、転写残りトナーを付着させ、これを先の J 紙に貼り付ける。このテープと基準値との色差を測定する。色差が小さいほど転写性が良いことを意味する。

【0099】

（感光体のフィルミング）

図 1 に記載の接触帯電接触現像装置を有する画像形成装置によって評価した。

感光体：直径 43 mm、表面速度 180 mm/s の有機感光体

暗案電：-600 V、明電位：-50 V、現像バイアス：-300 V

現像ローラと感光体の周速比：1.8

現像ローラ：直径 18 mm の、 $10^6 \Omega$ の導電性の EPDM ゴム

紙への転写のための印加電圧 1900 V

5000 枚の画像形成を行った後、べた印字を行ったときにフィルミングによる抜けが生じたら不良帯電ローラ汚れについては不良として、フィルミングとして表 1 に示した。

【0100】

また、5000 枚の画像形成を行った後、帯電ローラの表面をイソプロピルアルコールで洗浄し、その後のべた画像の形成を行い、画像濃度の変化が 0.1 以上であれば不良、0.1 より小さければ良として、ローラ汚れとして表 1 に示した。

測定する部分の下に、PPC 用上質紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製

J 紙) を 5 枚重ねて敷いて、画像濃度測定装置 (X - r i t e 社製 X - r i t e 4 0 4) で 5 点を測定してその平均値を画像濃度とした。

【0 1 0 1】

【表 1】

	トナー-1	トナー-2	トナー-3	比較トナー-1	比較トナー-2	比較トナー-3
かぶり	0. 2	0. 3	0. 6	2. 6	1. 6	1. 7
転写性	0. 4	0. 1	0. 1	4. 8	2. 0	1. 9
フィルムング	良	良	良	不良	良	良
ローラ汚れ	良	良	良	不良	不良	不良

【0 1 0 2】

【発明の効果】

本発明のトナーは、帯電制御剤として無機質多孔体を担持体として、細孔中に帯電制御物質を含有したものをを用いているので、トナー粒子形成用組成物を混合して粉碎した粒子を、水と混和しない溶剤中に混合分散し、水系溶剤中において粒状化してトナー粒子を形成させた後に、加熱、減圧等に溶剤を分離しても、帯電制御剤は無機質多孔体中に保持されているので安定に存在している。その結果、帯電特性が安定しているので、逆帯電トナーの発生等がなく、かぶり等の発生が少なく、品質の優れた画像を形成することができる。特に、感光体に残った転写残りトナーを現像ローラにて回収するクリーナレス方式の画像形成装置に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明のトナーを用いた画像形成装置における接触現像方式の一例を説明する図である。

【図 2】

図 2 は、本発明のトナーを使用した画像形成装置における非接触現像方式の一例を示すものである。

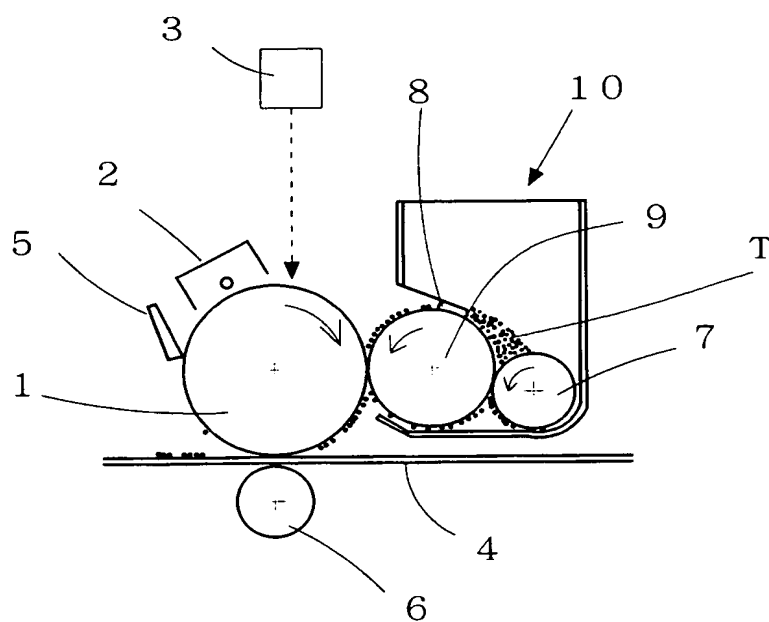
【符号の説明】

1…感光体、2…コロナ帯電器、3…露光、4…中間転写媒体、5…クリーニ

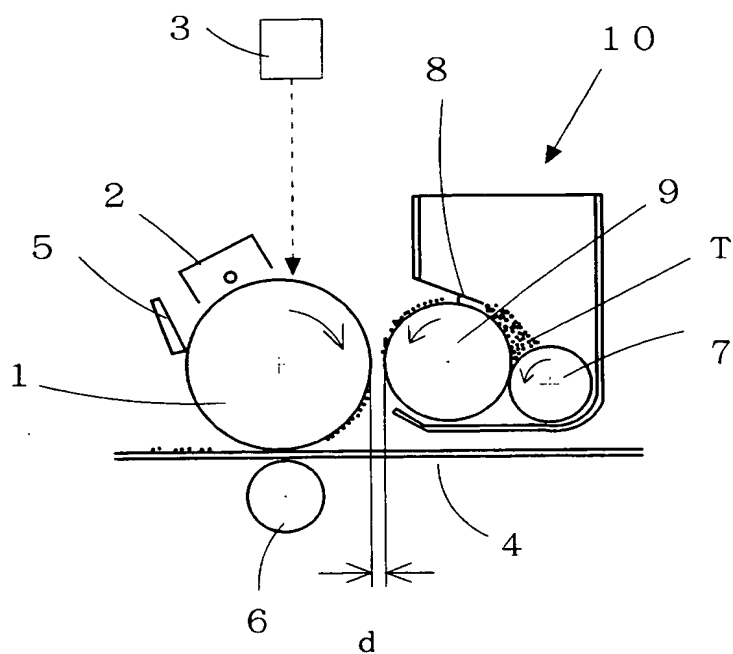
ングブレード、6…バックアップ、7…トナー供給ローラ、8…規制ブレード、
9…現像ローラ、10…現像器

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電特性が安定し、かぶり、転写不良が生じることがなく、転写効率に優れたトナーを提供する。

【解決手段】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後、定着する画像形成装置に用いるトナーにおいて、結着樹脂、着色剤、無機質多孔体に担持されたイオン性または中性物質からなる帯電制御剤を含有した組成物を混練の後に粉碎後、水と混和しない溶剤中に混合した後に、水系媒体中に分散させて加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去することによって製造されたトナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 8 5 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
セイコーエプソン株式会社